

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. März 2005 (31.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/028367 A1 *not Sk*

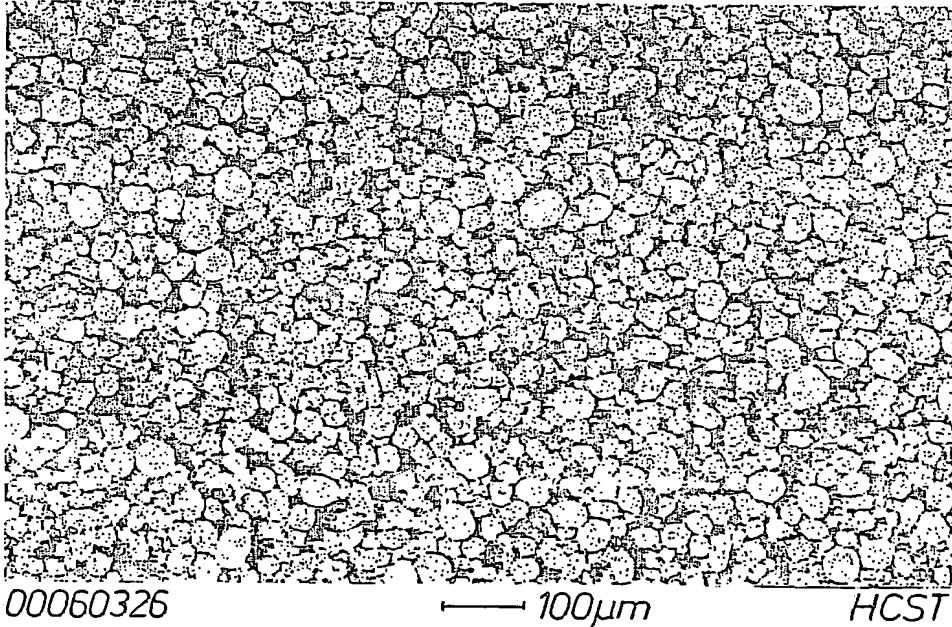
- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01G 1/02,
33/00, 35/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009674
- (22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2004 (31.08.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10342600.0 12. September 2003 (12.09.2003) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): H. C. STARCK GMBH [DE/DE]; Im Schlecke 78-91, 38642 Goslar (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BECK, Karsten [DE/DE]; Am Heiligen Grabe 4, 38640 Goslar (DE). SEYEDA, Hady [DE/DE]; Moltkestr. 11, 38690 Vienenburg (DE). LERCH, Klaus [DE/DE]; Königstr. 110, 41564 Kaarsl (DE). BALAN, Bianca, Agnes [DE/DE]; Franz-Trinks-Str. 2, 38102 Braunschweig (DE).
- (74) Anwalt: PETERS, Frank; Bayer Chemicals, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,

STA 229 - WO

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Titel: VALVE METAL-OXIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAID POWDER

(54) Bezeichnung: VENTILMETALLOXID-PULVER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a valve metal-oxide powder, in particular a Nb₂O₅ or Ta₂O₅ powder, by the continuous reaction of a valve-metal compound containing fluoride with a base in the presence of water and by the subsequent calcination of the resultant product, said reaction taking place in a single reaction vessel at a temperature of at least 45 °C. The invention also relates to valve metal-oxide powders obtained by the method, said powders having a spherical morphology, a D₅₀ value of between 10 and 80 μm and a large BET surface area.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/028367 A1



PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetallocidpulvers, insbesondere eines Nb₂O₃- oder Ta₂O₅-Pulvers durch Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von mindestens 45°C erfolgt, und so erhältliche Ventilmetallocidpulver, die eine sphärische Morphologie, einen D₅₀-Wert von 10 bis 80 µm und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen.

Ventilmetallocid-Pulver und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetallocidpulvers, insbesondere eines Nb_2O_5 - oder Ta_2O_5 -Pulvers, und so erhältliche Ventilmetallocidpulver, die eine sphärische Morphologie, eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 80 μm und eine hohe BET-Oberfläche 5 aufweisen.

Ventilmetalle, besonders die der 4.-6. Nebengruppe des Periodensystems und dort insbesondere Tantal und Niob, sowie deren Legierungen, haben vielfältige Anwendungen. Die Ventilmetalle werden in der Regel durch Reduktion geeigneter Ventilmetallverbindungen, insbesondere durch Reduktion von Ventilmetallociden hergestellt.

- 10 Ventilmetallocidpulver sind jedoch nicht nur als Ausgangsstoff zur Herstellung der entsprechenden Metallpulver, sondern auch für zahlreiche weitere Anwendungen von Interesse. Beispielsweise werden Niob- und Tantaloxide mit hohen spezifischen Oberflächen in der Herstellung von gemischten Metall-Oxid-Materialien eingesetzt, welche z.B. als Katalysatoren und/oder Funktionskeramiken Anwendung finden.
- 15 Um bei der Herstellung solcher Metall-Oxid-Materialien sowohl eine gute Durchmischung von Tantaloxid und/oder Nioboxid mit den weiteren Reaktanden, wie zum Beispiel Kaliumcarbonat oder Molybdäntrioxid, als auch eine Reaktionsführung bei möglichst niedriger Temperatur zu erreichen, ist eine sphärische Morphologie der Ventilmetallocide in Verbindung mit einer hohen spezifischen Oberfläche von Vorteil. M. Ziolek gibt in „Catalysis Today 78 (2003) 47-64“ eine 20 Übersicht über Niob-haltige Katalysatoren. Als wichtigste Verbindungsklasse werden die Nioboxide genannt, die nach Möglichkeit eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen sollten.

In der Literatur sind bereits Verfahren zur Herstellung von Niob- und Tantaloxiden mit hohen spezifischen Oberflächen beschrieben. Die nach diesen Verfahren hergestellten Oxide weisen aber in der Regel keine sphärische Morphologie auf, bzw. es handelt sich um nanoskalige Ventilmetallocidpulver. 25

So beschreibt DE 4 214 724 C2 die Herstellung feiner Karamikpulver enger Korngrößenverteilung in einer Gasphasenreaktion. Durch Umsetzung von Niob- oder Tantalphentachlorid mit Sauerstoff können so Niob- und Tantalphentoxide hergestellt werden, die gemäß Beispiel eine spezifische Oberfläche von 42 m^2/g aufweisen. Bedingt durch die Reaktionsführung in der Gasphase und die 30 Freisetzung von Chlorgas ist dieses Verfahren allerdings sehr aufwändig. Das gemäß Beispiel hergestellte Nb_2O_5 enthält zudem insgesamt 700 ppm an metallischen Verunreinigungen.

T. Tsuzuki und P.G. McCormick beschreiben in „Materials Transactions, Vol. 42, No. 8 (2001), 1623-1628“ eine mechanochemische Synthese von Niobpentoxid-Nanopartikeln. Dabei wird festes Niobpentachlorid mit festem Magnesiumoxid bzw. Natriumcarbonat zu Nb_2O_5 mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 43,3 bis 196 m^2/g hergestellt. Festphasenreaktionen laufen jedoch nur sehr langsam ab. Es werden Umsetzungszeiten von mehreren Stunden beschrieben. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die erhaltenen Produkte verfahrensbedingt stark mit Natrium verunreinigt sind. So verunreinigte Niobpentoxide neigen bei einer Temperaturbehandlung ($T > 550^\circ\text{C}$) zur Ausbildung von $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ Phasen.

In „Topics in Catalysis Vol. 19, No. 2, 2002, 171-177“ beschreiben J.N. Kondo, Y. Takahara, B. Lee, D. Lu und K. Domen Verfahren zur Herstellung von mesoporösen Tantaloxiden. Nach der sogenannten NST-Methode (neutral surfactant template) wird Tantal(V)chlorid durch Zugabe des chelatisierenden Liganden Poly(alkylenoxid)block-Copolymer Pluronic P-123 (BASF) mittels in der Umgebungsluft vorhandener Feuchtigkeit hydrolysiert. Das so erhaltene Ta_2O_5 weist eine sehr hohe spezifische Oberfläche auf. Nachteilig bei diesem Verfahren ist einerseits die lange Reaktionsdauer von mindestens 6 Tagen, als auch die Entwicklung von HCl-Gas. Auch nach der sogenannten LAT (ligand-assisted templating) Methode wird Ta_2O_5 mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 330 bis 410 m^2/g erhalten. Nach dieser Methode wird Tantal(V)ethoxid unter Zugabe von Octadecylamin hydrolysiert. Das so erhaltene Produkt ist aber weder thermisch noch mechanisch stabil und damit für eine großtechnische Anwendung oder Weiterverarbeitung nicht einsetzbar. Zudem ist das eingesetzte Tantal(V)ethoxid sehr teuer.

Nanoskalige Nb_2O_5 -Pulver mit hohen spezifischen Oberflächen können gemäß C. Feldmann und H.-O. Jungk (Angew. Chem. 2001, 113, Nr. 2, 372-374) auch durch Hydrolyse von Niobethoxid in Diethyenglykol dargestellt werden. So dargestellte Niobpentoxide weisen eine spezifische Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche von ungefähr 100 m^2/g auf. Nachteilig an diesem Verfahren ist wiederum, dass das eingesetzte Tantal(V)ethoxid sehr teuer ist und sich nur nanoskalige Oxidpartikel erhalten lassen.

Niobpentoxid mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 232 m^2/g kann gemäß H. Kominami, K. Oki, M. Kohno, S. Onoue, Y. Kera und B. Ohtani (Journal of Materials Chemistry 2002, 11(2), 604-609) auch durch Hydrolyse von Niobbutoxid in Toluol dargestellt werden. Nachteilig an diesem Verfahren sind sowohl die mögliche Umweltbelastung durch den Einsatz von Toluol als Lösungsmittel als auch der hohe Materialpreis des eingesetzten Niobbutoxids.

Aus DE 103 07 716 A1 ist bekannt, dass man sphärische Niob- und Tantaloxide durch Fällung von Heptafluorotantsäure (H_2TaF_7) bzw. Heptafluoroniobsäure (H_2NbF_7) oder deren Mischungen aus flüssiger Lösung mittels Basen, insbesondere Ammoniak (NH_3), herstellen kann. Dabei fällt

Tantalsäure $Ta(OH)_5$ oder Niobsäure $Nb(OH)_5$ oder deren Mischung an, die anschließend durch Temperaturbehandlung, die sogenannte Kalzination, in das entsprechende Oxid überführt wird. Diese Oxide weisen allerdings niedrige spezifische Oberflächen von 0,41 bis 0,58 cm^2/g auf.

Auch WO 97/13724 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmalloxiden durch Fällung von H_2TaF_7 bzw. H_2NbOF_5 mittels Ammoniak. Die Fällung wird in mindestens zwei in Kaskade geschalteten Reaktionsgefäßen durchgeführt, wobei in jedem Reaktionsgefäß Temperatur, pH und Verweilzeit separat eingestellt werden. Dadurch lassen sich die spezifischen Oberflächen und die Dichten der erzeugten Ventilmalloxide gezielt einstellen. Es werden Ventilmalloxide mit hoher Oberfläche und geringer Dichte, sowie Ventilmalloxide mit niedriger Oberfläche und hoher Dichte beschrieben. Unter Ventilmalloxiden hoher Oberfläche werden gemäß WO 97/13724 A1 jedoch bereits solche Ventilmalloxide verstanden, die eine BET-Oberfläche von größer als $2 m^2/g$ (Nb_2O_5) bzw. von größer als $3 m^2/g$ (Ta_2O_5) aufweisen. Als Maximalwert wird für Tantalpentoxid-Partikel eine BET-Oberfläche von $11 m^2/g$ genannt. In den Beispielen wird eine maximale BET-Oberfläche von $6,7 m^2/g$ erreicht (Beispiel 6). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ventilmalloxiden mit hoher Oberfläche zeigen, dass diese Produkte unregelmäßige Morphologien aufweisen (Fig. 3A bis 3D und Fig. 5A bis 5D). Sphärische Ventilmalloxidpulver mit hoher BET-Oberfläche lassen sich also gemäß WO 97/13724 A1 nicht erhalten. Nachteilig an dem Vorgehen gemäß WO 97/13724 A1 ist weiterhin, dass mit der Reaktionsführung in mindestens zwei Reaktionsgefäßen, in denen die wesentlichen Verfahrensparameter jeweils separat eingestellt werden müssen, ein erhöhter Regelungsaufwand verbunden ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, Ventilmalloxidpulver, insbesondere Nb_2O_5 - und Ta_2O_5 -Pulver zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere für Festkörperreaktionen eignen, beispielsweise zur Anwendung als Katalysator oder zu dessen Herstellung und als Elektrokeramiken oder zu deren Herstellung, und ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Ventilmalloxidpulver anzugeben.

Die Aufgabe wird durch Ventilmalloxidpulver, die eine sphärische Morphologie, einen D_{50} -Wert von 10 bis 80 μm und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen, und ein Verfahren zu deren Herstellung durch Fällung fluoridhaltiger Ventilmallverbindingen mit einer Base bei erhöhter Temperatur gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmalloxidpulvers durch kontinuierliche Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmallverbinding mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, wobei die Umsetzung in

nur einem Reaktionsgefäß durchgeführt wird und bei einer Temperatur von 45°C bis zum Siedepunkt der Reaktionsmischung bei ca. 105°C erfolgt.

Bei der Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser kommt es in der Regel zur Bildung von Ventilmetallhydroxiden, beispielsweise von Niob-
5 säure ($\text{Nb}(\text{OH})_5$) oder Tantalsäure ($\text{Ta}(\text{OH})_5$). Solche Ventilmetallhydroxide sind in wässrigen Systemen unlöslich und fallen daher aus der Reaktionsmischung aus. Diese Umsetzung wird daher oft als Fällung oder Fällungsreaktion bezeichnet.

Erfindungsgemäß erfolgt die Fällungsreaktion bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise beträgt die Temperatur 50 bis 75°C, insbesondere bevorzugt 55 bis 70°C.

- 10 Obwohl die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit der Base prinzipiell auch batchweise oder semi-kontinuierlich erfolgen kann, wird die Fällungsreaktion erfindungsgemäß kontinuierlich durchgeführt. Dabei wird erfindungsgemäß so vorgegangen, dass sowohl fluoridhaltige Ventilmetallverbindung, als auch Base kontinuierlich einem Reaktionsraum zugeführt werden und das bei der Umsetzung entstehende Produkt kontinuierlich abgezogen wird.
- 15 Die Umsetzung erfolgt in nur einem einzigen Reaktionsgefäß. Dies hat den Vorteil, dass der apparative und der regeltechnische Aufwand auf einem Minimum gehalten werden können. Bei dem Reaktionsgefäß kann es sich beispielsweise um einen Rühr-, einen Rohr- oder einen Schlaufenreaktor handeln. Vorzugsweise wird ein Rührreaktor eingesetzt.

20 Das für die Umsetzung benötigte Wasser kann im Reaktionsraum vorgelegt und bei Bedarf nachdosiert werden. Am vorteilhaftesten ist es jedoch, die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung und die eingesetzte Base jeweils in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension einzusetzen. Somit wird das Wasser zusammen mit den Reaktanden zugegeben, was eine kontinuierliche Reaktionsführung unter Gewährleistung einer gleichbleibenden Konzentration der Reaktionspartner erlaubt.

25 Bei dem Ventilmetall handelt es sich vorzugsweise um Niob und/oder Tantal. Entsprechend werden als fluoridhaltige Ventilmetallverbindung vorzugsweise Heptafluoroniobsäure (H_2NbF_7) oder Heptafluorotantsäure (H_2TaF_7) eingesetzt.

30 Je nach gewünschter Reinheit des Ventilmetallocidpulvers kann es nötig sein, die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung bzw. die Base vor der Umsetzung, gegebenenfalls mehrfach, aufzur reinigen. Verunreinigungen können so bei Bedarf bis in den Parts-per-billion(ppb)-Bereich reduziert werden.

Die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung wird vorzugsweise als wässrige Lösung eingesetzt, wobei die Konzentration an fluoridhaltiger Ventilmetallverbindung, bezogen auf das Ventilmetall, vorzugsweise 0,3 bis 1,2 mol/l, insbesondere bevorzugt 0,6 bis 0,9 mol/l beträgt.

- Als Base wird vorzugsweise Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalihydroxid, insbesondere bevorzugt 5 Ammoniak eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als Base wässrige Ammoniak-Lösung mit einer Ammoniakkonzentration von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 6 bis 10 Gew.-% eingesetzt.

- Die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit der Base wird vorzugsweise bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7 bis 14 durchgeführt, insbesondere 10 bevorzugt bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7,0 bis 8,0.

- Bei der erfindungsgemäßen Reaktionsführung werden die Volumenströme vorzugsweise so eingestellt, dass das Verhältnis von Volumenstrom an wässriger Lösung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung zum Volumenstrom an wässriger Lösung der Base von 1 : 0,9 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1,0 bis 1 : 1,5 beträgt. Durch geeignete Wahl der Volumenströme und der 15 Konzentrationen der eingesetzten Lösungen wird das molare Konzentrationsverhältnis von fluoridhaltiger Ventilmetallverbindung, berechnet als Ventilmetall, zu Base vorzugsweise auf einen Wert von 1 : 5,6 bis 1 : 8,5 eingestellt.

- Der absolute Volumenstrom an wässriger Lösung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung beträgt vorzugsweise 1 bis 1000 l/h, besonders bevorzugt 200 bis 600 l/h.
- 20 Die Verweilzeit des Fällungsprodukts im Reaktionsraum beträgt beispielsweise zwischen 0,25 und 24 h, bevorzugt aber zwischen 30 min und 3 h.

- Das so erhaltene sphärische Fällungsprodukt, ein Ventilmetallhydroxid, wird in der Regel durch Filtration abgetrennt, gewaschen und getrocknet und anschließend zum Ventilmetallocid kalziniert. Falls nötig kann sich eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen, Mahlen oder 25 Agglomrieren anschließen. Falls bei einer solchen mechanischen Behandlung mit einem entsprechend hohen Energieeintrag gearbeitet wird, kann die sphärische Morphologie zerstört und das Ventilmetallocid in eine andere Morphologie überführt werden.

- Das Waschen des Fällungsprodukts erfolgt vorzugsweise mit deionisiertem Wasser. Besonders bevorzugt wird der Waschvorgang mehrstufig durchgeführt, wobei zunächst ein- oder mehrfach 30 mit der wässrigen Lösung einer Base, vorzugsweise der Base, die auch zur Fällung eingesetzt wird, und anschließend ein- oder mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen wird.

Der Waschung schließt sich in der Regel ein Trocknungsschritt an. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 50-150°C, besonders bevorzugt von 70-110°C getrocknet. Die Trocknungszeit beträgt vorzugsweise 1 bis 100 h, besonders bevorzugt 10 bis 30 h.

Um das Fällungsprodukt in das gewünschte Ventilmetallocid zu überführen, ist eine Temperatur-
5 behandlung bei hoher Temperatur, die sogenannte Kalzination notwendig. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 250-1400°C, besonders bevorzugt von 300-600°C kalziniert. Die Kalzinationszeit beträgt vorzugsweise 0,1 bis 100 h, besonders bevorzugt 1 bis 50 h, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 h. Die Kalzination wird vorzugsweise unter nicht reduzierenden Bedingungen, beispielsweise in Gegenwart von Edelgas oder Raumluft, vorzugsweise in Gegenwart von Luft-
10 sauerstoff durchgeführt.

Die Struktur der Ventilmetallocid-Partikel kann durch eine Hochtemperaturbehandlung, bevorzugt im Temperaturbereich >1000°C, insbesondere bevorzugt nahe dem Schmelzpunkt der Oxide stabilisiert werden. Dadurch können Sinterbrücken zwischen den Primärkörnern verstärkt und die Porenstruktur gezielt variiert werden.

15 Nach der gegebenenfalls erfolgten Hochtemperaturbehandlung kann sich wiederum eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen oder Mahlen anschließen. Eventuell eingetragene Verunreinigungen wie Kohlenstoff können über eine Nachglühung an Luft, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 800-1200°C entfernt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung sphärischer Ventilmetallocidpulver mit
20 einem mittleren Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80 µm, bevorzugt zwischen 15 und 40 µm, und einer hohen BET-Oberfläche, bestimmt mittels der N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 von mindestens 10 m²/g.

Die erhaltenen Ventilmetallocidpulver zeichnen sich weiterhin durch eine sehr enge Korngrößenverteilung der sphärischen Agglomerate aus. Erfindungsgemäß hergestellte Ventilmetallocide lassen sich durch Reduktion zu Ventilmallpulvern oder Ventilmetallsuboxiden umsetzen, die vergleichbare Oberflächen und Kapazitäten zu den bislang bekannten, hochkapazitiven Pulvern aufweisen. Im Gegensatz zu diesen bleibt die Fließfähigkeit erhalten. Solche Pulver sind daher hervorragend zur Herstellung von Kondensatoranoden und Kondensatoren geeignet. Durch die homogene Korngrößenverteilung und vergleichsweise geringe Agglomeratgröße wird eine gleichmäßige Packungsdichte in der Anode und somit eine Verbesserung der Qualität und der Ausbeute beim Verwender erzielt. Darüber hinaus kann auch die Sekundärstruktur so eingestellt werden, dass eine gute Imprägnierbarkeit des Agglomerats auch bei sehr feiner Primärstruktur erhalten bleibt.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch sphärische Ventilmetallocidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80 μm , und einer BET-Oberfläche, bestimmt mittels der N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 von mindestens 10 m^2/g .

- 5 Solche Ventilmetallocidpulver sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

Zur Bestimmung der Morphologie der Ventilmetallocidpulver werden bildgebende Verfahren eingesetzt. Unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops bei 200-facher Vergrößerung wird eine zweidimensionale Abbildung einer Pulverprobe gewonnen. Dazu wird das Pulver auf einen quadratischen Träger mit haftender Oberfläche aufgebracht. Es wird ein Sichtbereich untersucht, in dem mindestens 200 Partikel sichtbar sind. Die in dieser Abbildung sichtbaren Pulverpartikel werden ausgewertet. Dazu wird um ein abgebildetes Pulverpartikel ein Kreis gelegt, der die beiden Punkte des Partikelumfangs berührt, die maximalen Abstand voneinander aufweisen. Es wird ein weiterer Kreis mit identischem Mittelpunkt gezogen, der nunmehr die beiden Punkte des Partikelumfangs berührt, die minimalen Abstand voneinander aufweisen. Das Verhältnis des Durchmessers dieser beiden Kreise dient als Beschreibungskriterium für die Morphologie des Ventilmetallocidpulvers. Ein ideal kugelförmiges Pulverpartikel weist ein Verhältnis von 1 auf, da alle Punkte auf der Oberfläche des Pulverpartikels gleich weit vom Mittelpunkt des Partikels entfernt sind.

Unter sphärischen Ventilmetallocidpulvern, d.h. Ventilmetallocidpulvern deren Pulverpartikel annähernd Kugelgestalt aufweisen, werden solche Pulver verstanden, bei denen mindestens 95 % der Pulverpartikel ein Verhältnis von Durchmesser des größeren Kreises zu Durchmesser des kleineren Kreises von 1,0 bis 1,4 aufweisen.

Vorzugsweise beträgt der mittlere Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 15 bis 40 μm .

25 Die BET-Oberfläche bestimmt mittels N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 beträgt vorzugsweise mindestens 15 m^2/g , insbesondere bevorzugt mindestens 20 m^2/g , besonders bevorzugt mindestens 40 m^2/g und ganz besonders bevorzugt mindestens 60 m^2/g . Die maximale BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise 225 m^2/g .

30 Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Ventilmetallocidpulvern um ein Niob- oder Tantaloxidpulver, beispielsweise NbO₂-, NbO-, Nb₂O₅-, TaO₂-, TaO-, Ta₂O₅-Pulver oder ein Niob- oder Tantalsuboxid, insbesondere bevorzugt um Nb₂O₅- oder Ta₂O₅-Pulver.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, wobei die Beispiele das Verständnis des erfindungsgemäßen Prinzips erleichtern sollen, und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.

Beispiele

Die in den folgenden Beispielen hergestellten Metalloxidpulver bzw. Metallpulver wurden wie in den Beispielen angegeben hinsichtlich verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften untersucht. Soweit nicht anders vermerkt, wurde dabei wie folgt vorgegangen:

- 5 Die Korngrößenverteilung (D_{10} -, D_{50} - und D_{90} -Werte) wurde mittels Laserbeugung unter Verwendung eines MasterSizer S μ der Firma MALVERN (ASTM B 822) und die spezifische Oberfläche nach dem bekannten Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) mittels der N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 bestimmt. Bei den Prozentangaben handelt es sich, sofern nicht anders angegeben um Gewichtsprozent.

10 **Vergleichsbeispiel 1**

Nb₂O₅ mit hoher spezifischer Oberfläche

- Zu 200 ml Niob(V)ethoxid wurden 80 ml deionisiertes Wasser unter Röhren zugegeben. Das so erhaltene Niob(V)hydroxid (Niobsäure) wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Niob(V)hydroxid 17 Stunden bei 100°C getrocknet und anschließend 4 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert. Es wurden 280 g Nb₂O₅ mit einer spezifischen Oberfläche von 80 m²/g erhalten.

Fig. 1 gibt eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung des so hergestellten Nb₂O₅ bei 100-facher Vergrößerung wieder. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Pulverpartikel unregelmäßig geformt sind und teilweise Plättchenform aufweisen.

20 **Vergleichsbeispiel 2**

Sphärisches Nb₂O₅ niedriger spezifischer Oberfläche

- Unter Vorlage von 200 l deionisiertem Wasser wurden 7490 l wässrige H₂NbF₇ Lösung (Konzentration Nb : 80 g/l) kontinuierlich mit 7500 l 9 %iger wässriger NH₃-Lösung gefällt. Die Temperatur der Lösung betrug ca. 32°C, wobei der pH-Wert auf 7,6 ± 0,4 eingestellt wurde. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, dann mit 3 %iger wässriger NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)hydroxid wurde für 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Durch Kalzination des getrockneten Niob(V)hydroxids an Luft bei einer Temperatur von 400°C für 2 h wurde ein Nb₂O₅-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 1,6 m²/g erhalten.

Vergleichsbeispiel 3Ta₂O₅ mit hoher spezifischer Oberfläche

Zu 1000 ml Tantal(V)ethoxid wurde ein Überschuss an deionisiertem Wasser unter Röhren zugegeben. Das so erhaltene Tantal(V)hydroxid wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit 5 deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Tantal(V)hydroxid 17 h bei 75°C getrocknet. Es wurden 872,1 g Tantal(V)hydroxid mit einem Restwasser-Gehalt von 9,78 % erhalten. 55g dieses Materials wurden 2 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert. Das so erhaltene Ta₂O₅ wies eine spezifische Oberfläche von 76 m²/g auf.

Vergleichsbeispiel 410 Sphärisches Ta₂O₅ niedriger spezifischer Oberfläche

Unter Vorlage von 300 l deionisiertem Wasser wurden 6360 l wässrige H₂TaF₇-Lösung mit einer Konzentration von ca. 82 g/l Ta kontinuierlich mit 5655 l 6 %iger wässriger NH₃-Lösung so gefällt, dass der pH-Wert 7,6 ± 0,4 betrug. Die Temperatur der Lösung betrug ca. 35°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, zuerst mit einer 3 %igen 15 wässrigen NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Tantal(V)hydroxid wurde 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 400°C an Luft kalziniert. Das in dieser Weise hergestellte Ta₂O₅ wies eine spezifische Oberfläche von 1 m²/g auf.

Beispiel 1

20 Unter Vorlage von 300 l deionisiertem Wasser wurden in einem Rührreaktor 3700 l wässrige H₂NbF₇-Lösung mit einer Konzentration von 84 g/l Nb kontinuierlich mit 5500 l 6 %iger wässriger NH₃-Lösung gefällt. Die wässrige H₂NbF₇-Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 6 %ige wässrige NH₃-Lösung mit einem Volumenstrom von 450 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 ± 0,4 eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug 56°C. Die so erhaltene 25 Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das feuchte Niob(V)hydroxid wurde 24h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Durch Kalzination des getrockneten Niob(V)hydroxides bei einer Temperatur von 500°C für 2h wurde ein Nb₂O₅-Pulver erhalten, welches eine spezifische Oberfläche von 94 m²/g, sowie eine sphärische Morphologie aufwies.

- 11 -

MasterSizer –Analysenwerte [µm]:	D10	1,77
	D50	17,26
	D90	33,27

Beispiel 2

- 5 Unter Vorlage von 400 l deionisiertem Wasser wurden 4662 l wässrige H_2NbF_7 -Lösung mit einer Konzentration von 81 g/l Nb kontinuierlich mit 4600 l 9 %iger wässriger NH_3 -Lösung gefällt. Die wässrige H_2NbF_7 -Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 9 %ige wässriger NH_3 -Lösung mit einem Volumenstrom von 300 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf $7,6 \pm 0,4$ eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug $63^\circ C$. Die so erhaltene Suspension wurde über eine
- 10 Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger NH_3 -Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)hydroxid wurde 24 h bei $100^\circ C$ im Trockenschrank getrocknet. Das Niob(V)hydroxid wies eine spezifische Oberfläche von $201 \text{ m}^2/\text{g}$ auf und zeigte eine größtenteils sphärische Morphologie. Kalzination für 2 h bei einer Temperatur von $500^\circ C$ ergab ein Nb_2O_5 -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $116 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer sphärischen Morphologie.
- 15

MasterSizer –Analysenwerte [µm]:	D10	2,10
	D50	20,21
	D90	37,28

- Fig. 2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische (REM) Abbildung des erhaltenen Nb_2O_5 -Pulvers (100-fache Vergrößerung). Die sphärische Morphologie ist deutlich zu erkennen.

Beispiel 3

- Unter Vorlage von 400 l deionisiertem Wasser wurden 9020 l wässrige H_2NbF_7 -Lösung mit einer Konzentration von 80 g/l Nb kontinuierlich mit 10000 l 9 %iger wässriger NH_3 -Lösung gefällt. Die wässrige H_2NbF_7 -Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 9 %ige wässriger NH_3 -Lösung mit einem Volumenstrom von 300 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf $7,6 \pm 0,4$ eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug $69^\circ C$. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger NH_3 -Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)hydroxid wurde 24 h bei $100^\circ C$ im Trockenschrank getrocknet. Kalzination für 2 h bei einer Temperatur von $400^\circ C$ resultierte in Nb_2O_5 -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $140 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer sphärischen Morphologie.

- 12 -

MasterSizer-Analysenwerte [μm]: D10 2,60

D50 20,97

D90 38,12

Fig. 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische(REM) Abbildung des erhaltenen Nb_2O_5 -Pulvers
5 (200-fache Vergrößerung). Die sphärische Morphologie ist deutlich zu erkennen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetallocidpulvers durch kontinuierliche Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in nur einem Reaktionsgefäß durchgeführt wird und bei einer Temperatur von mindestens 45°C erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Reaktionsgefäß zwischen 30 Minuten und 3 Stunden beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung und die eingesetzte Base jeweils in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung um H_2NbF_7 oder H_2TaF_7 handelt.
5. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalihydroxid eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Base wässrige Ammoniak-Lösung mit einer Ammoniakkonzentration von 3 bis 15 Gew.-% eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit der Base bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7 bis 14 durchgeführt wird.
8. Sphärisches Ventilmetallocidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80 μm , dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche bestimmt mittels N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 mindestens 10 m^2/g beträgt.
9. Ventilmetallocidpulver gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetallocid um ein Niob- oder Tantaloxyd handelt.
10. Ventilmetallocidpulver gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetallocid um Nb₂O₅ oder Ta₂O₅ handelt.

- 1 / 2 -

Fig. 1

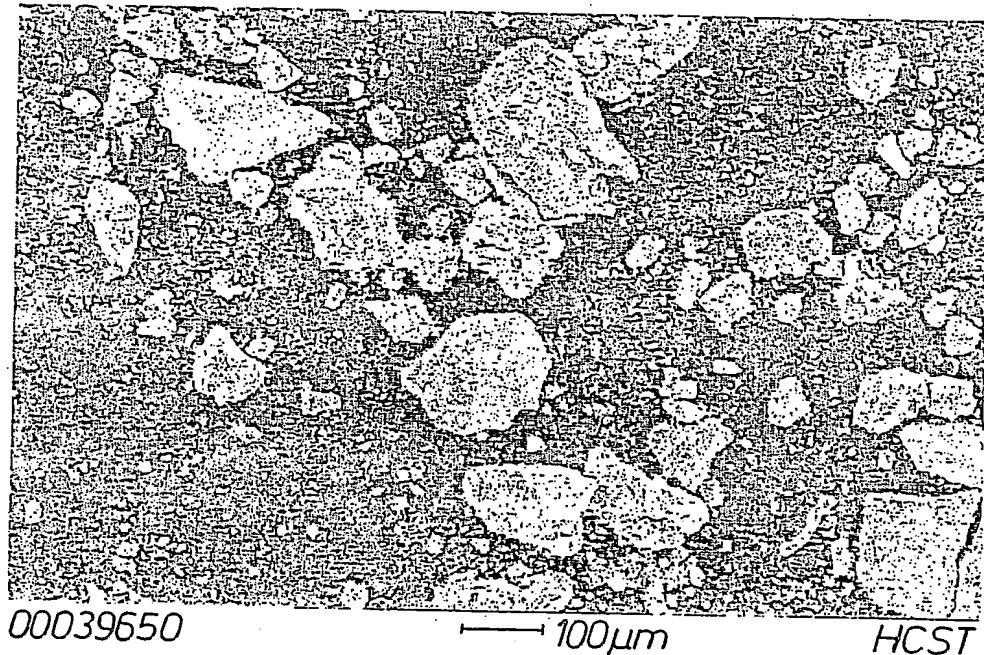
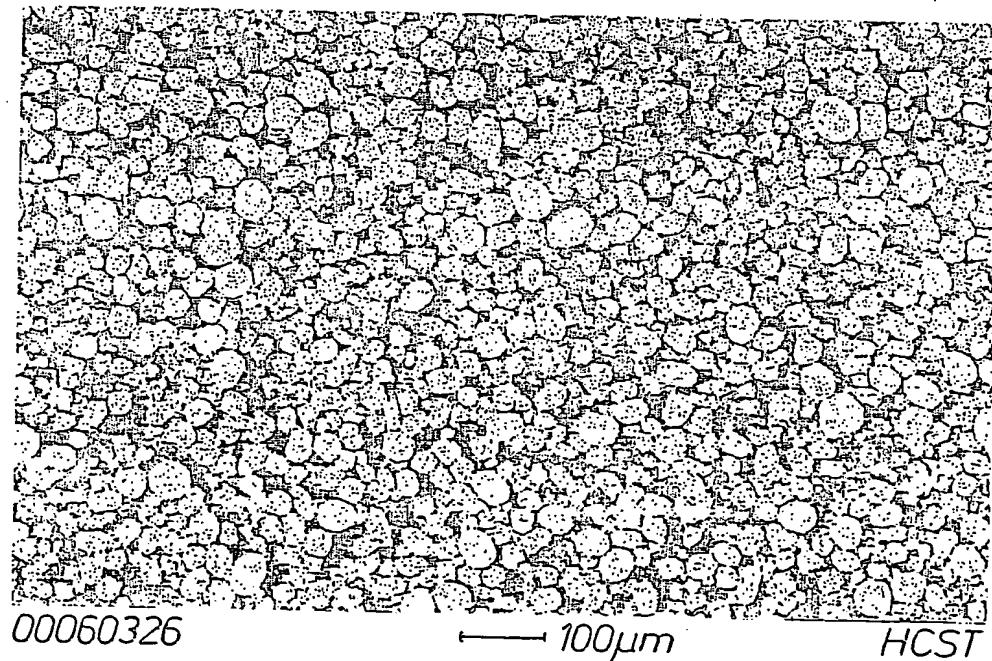
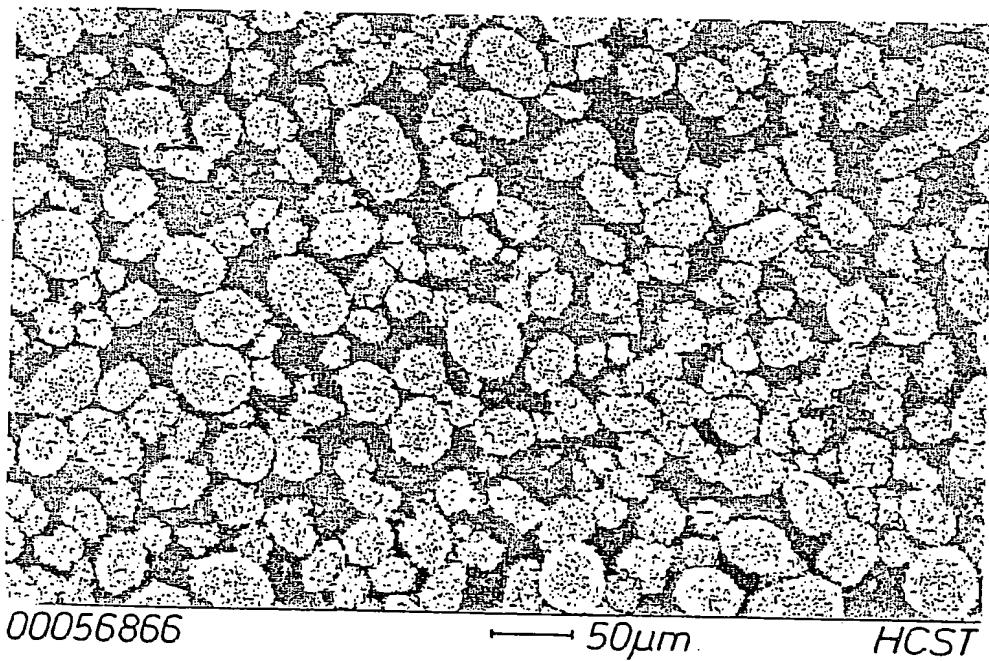


Fig. 2



- 2 / 2 -

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01G1/02 C01G33/00 C01G35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C01G C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 338 832 B1 (BROWN PATRICK M. ET AL) 15 January 2002 (2002-01-15) figures 1,2c; example 1; table 1	1-7
A	US 6 136 062 A (LOEFFELHOLZ JOSUA ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) table 1	8-10
X	US 3 112 991 A (FISHER WILLIAM B) 3 December 1963 (1963-12-03) column 1, lines 44-47 column 3, lines 27-45	1-7
Y	DE 44 22 761 C (STARCK H C GMBH CO KG) 7 March 1996 (1996-03-07) example 1	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2004

Date of mailing of the international search report

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/009674

Box I. Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **Claims: 1-8**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

3. Claims Nos.: --
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
No protest accompanied the payment of additional search fees.